第29卷 第11期
2015年11月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 11
November 2015

甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸丁酯共聚物/碳酸钙复合功能树脂的制备和性能*

牛小芳[1] 徐乃库[1] 程博闻[1] 谢 淳[2] 郭成越[2] 肖长发[1] 郭 架[1]

1. 天津工业大学材料科学与工程学院 改性与功能纤维天津市重点实验室 天津 300387
2. 荣盛石化股份有限公司 杭州 311247

摘 要 先采用悬浮聚合合成含活泼叔氢原子的甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸丁酯共聚物, 然后以其为基质、以纳米级碳酸钙为填充组分、以甲基丙烯酸羟乙酯为反应性单体、以过氧化苯甲酰为引发剂, 采用反应挤出法制备了包裹有刚性碳酸钙的新型功能树脂, 并用热重分析仪、FESEM、XRD等方法对树脂的结构和性能进行表征, 研究了酸处理前后树脂吸油性能和碱处理前后树脂的吸染料性能。结果表明, 树脂的吸油能力几乎不受酸处理的影响, 循环吸收时间达到50-60 min时, 树脂可将水中的泵油全部吸收, 完成油水分离; 与未碱处理样品相比, 碱处理30 min所得样品吸附阳离子蓝染料的能力显著提高。

关键词 有机高分子材料, 甲基丙烯酸丁酯, 丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸 β 羟乙酯, 纳米级碳酸钙, 反应挤出, 功能树脂

分类号 O631, TQ322 文章编号 1005-3093(2015)11-0843-10

Preparation and Properties of Composite Functional Resin Prepared from Poly (Butyl Methacrylate-co-butyl Acrylate)/Calcium Carbonate

NIU Xiaofang[1] XU Naiku[1**] CHENG Bowen[1] XIE Chun[2] GUO Chengyue[2] XIAO Changfa[1] GUO Jia[1]

1. School of Material Science and Engineering, Tianjin Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China

2. Rongsheng Petrochemical Co., Ltd., Hangzhou 311247, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51103099, Tianjin Municipal Natural Science Foundation No. 12JCQNJC01600, Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China No. 20111201120002, and China Postdoctoral Science Foundation No. 2014M550143.

Manuscript received December 9, 2014; in revised form April 3, 2015.

**To whom correspondence should be addressed , Tel: (022)83955794, E-mail: xunaiku@tjpu.edu.cn

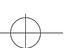
ABSTRACT An active tertiary hydrogen atom containing poly (butyl methacrylate-co-butyl acrylate) was firstly synthesized *via* suspension polymerization, and then a novel functional resin containing rigid calcium carbonate was prepared by reactive extrusion while poly (butyl methacrylate-co-butyl acrylate), nano-calcium carbonate, hydroxyethyl methacrylate and benzoyl peroxide were used as matrix polymer, filler, reactive monomer and initiator, respectively. The corresponding structure and properties of the prepared resin were characterized by using thermogravimetric analyzer, field emission scanning electron microscope and X-ray diffractometer. The oil absorption of the resin before and after acid treatment and the capability of the resin before and after alkali treatment to absorb cationic blue dye were investigated in detail. The results show that acid treatment can not affect the oil absorption of the resin, and the resin can completely remove oil from water through absorption when circulating absorption time reached 50-60 min; additionally, the composite after alkali treatment for 30 min has good capacity to absorb cationic blue dye in comparison with the untreated ones.

KEY WORDS organic polymer materials, butyl methacrylate, butyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate,

* 国家自然科学基金51103099, 天津市应用基础及前沿技术研究计划12JCQNJC01600, 教育部高等学校博士学科点专项科研基金20111201120002及中国博士后基金2014M550143资助项目。

2014年12月9日收到初稿; 2015年4月3日收到修改稿。

本文联系人: 徐乃库



nano-calcium carbonate, reactive extrusion, functional resin

随着全球工业的发展, 各类含油污水、废弃液的排放及工业事故(如油船、油罐等泄漏事故)等对环境造成了严重污染, 对水体生物和人类生活构成了严重威胁[1-3]。为了减少危害, 必须对含油水体进行及时的治理。传统的吸油材料(如玉米秸秆[4]、无纺羊毛[5, 6]、木棉纤维[7]、蛭石[8]、膨胀石墨[9]、沸石[10]等)有明显的缺陷: (1)吸油倍率极低; (2)油水选择性差, 吸油的同时也吸水; (3)吸油后保油性差, 稍加压就漏油; (4)吸油后难回收处理, 造成二次污染[11, 12]。因此, 广大学者开始探究和研制新型吸油功能材料。Machado等[13]用聚合物涂层法制备了可漂浮于液体表面的新型磁性吸附剂材料, 用于分离油污。但此法工艺复杂、成本较高, 且难工业化。可工业化生产的聚丙烯无纺布吸油材料有吸油快、吸油量大等优点, 但是只对水面浮油有较好的吸附效果, 不能吸附分散于水体中的油滴[14], 且承压下漏油严重, 极易造成二次污染。(甲基)丙烯酸酯系高吸油树脂, 具有比聚丙烯无纺布更好的吸油性能, 且对油品的握持能力极强, 漏油问题得以解决。同时, (甲基)丙烯酸酯系高吸油树脂还具有吸油种类多、吸油不吸水、耐热性和耐寒性良好等优点, 且处理简单、易回收, 因此用途极其广泛[15-17]。尹国强等[18]采用悬浮聚合法合成低交联度的(甲基)丙烯酸酯类高吸油树脂, 并研究了网络结构对树脂吸油性能的影响。魏徵等[19]以甲基丙烯酸十二酯为单体用悬浮聚合法合成聚甲基丙烯酸十二酯, 但是对不同油品的吸收性能差异较大。单国荣等[20]采用悬浮聚合法制备了具有单一化学交联和物理-化学复合交联的聚(甲基)丙烯酸酯系高吸油树脂, 并就两类树脂的吸油速率及结构进行了比较。上述(甲基)丙烯酸酯系高吸油树脂均有吸油后易瘫软、不易回收等不足, 在一定程度上限制了其应用。

针对上述(甲基)丙烯酸酯系高吸油树脂普遍存在的缺陷, 本文先用悬浮聚合法合成含活泼叔氢原子的热塑性甲基丙烯酸正丁酯-丙烯酸正丁酯共聚物, 然后用反应挤出法将双官能团单体甲基丙烯酸β羟乙酯接枝于共聚物大分子上, 利用甲基丙烯酸β羟乙酯接枝单元的羟基和悬垂侧链于大分子间构建基于氢键和缠结作用的物理交联结构, 同时将刚性的纳米碳酸钙粉末复合填充于上述共聚物中, 以强化树脂耐油品破坏能力, 增强树脂的强度, 制得新型功能树脂材料。丙烯酸丁酯结构单元不仅提供活泼的叔氢原子, 为接枝反应提供便利, 还可在氢氧化钠水溶液中水解而将羧酸钠基团引入, 从而使树脂在吸油功能之外具有新的吸阳离子型染料的功能。本文主要对酸处理前后样品的吸油性能及碱处理前后样品的吸染料性能进行分析和比较, 并对样品的相关结构和性能进行表征。

1 实验方法

1.1 BMA-BA共聚物合成和复合功能树脂的制备

实验原料: 甲基丙烯酸丁酯(BMA); 丙烯酸丁酯(BA); 甲基丙烯酸β羟乙酯(HEMA); 聚乙烯醇(PVA); 过氧化苯甲酰(BPO); 大豆油; 机油; 泵油; 纳米碳酸钙粉末($CaCO_3$); 氢氧化钠; 阳离子蓝。

将450 mL去离子水加入烧杯中并加入2.25 g PVA, 加热搅拌使PVA充分溶解, 然后将其冷却至室温。将120.1 mL BMA和29.9 mL BA加入到另一烧杯中, 将0.6719 g BPO加入到上述另一烧杯中, 搅拌直至BPO完全溶解。将上述溶有BPO的单体和溶有PVA的去离子水加入到三口烧瓶中, 通入氮气后搅拌升温至85℃, 反应5 h后提高反应温度至95℃, 继续反应1 h。终止反应后取出产物, 经热水和去离子水充分洗涤、干燥后得到白色粒状(BMA-BA)共聚物。

取4份质量均为200 g的BMA-BA共聚物, 记为1#、2#、3#、4#, 再分别称取20 g、20 g、40 g、60 g碳酸钙, 将其分别与1#、2#、3#、4#共聚物于托盘中混合均匀。将3份质量均为60 g的HEMA置于3个烧杯中, 分别加入0.3 g BPO后搅拌直至BPO充分溶解。将上述溶有BPO的HEMA分别喷淋到2#、3#、4#共聚物/碳酸钙混合物中, 将所得混合物密封静置24 h以使溶有BPO的HEMA均匀渗入到混合物中。将上述1#、2#、3#、4#混合物加入到双螺杆挤出机中, 采用反应挤出技术制备复合功能树脂, 并仍然记为1#、2#、3#、4#。其中双螺杆挤出机1-6区的温度分别为140℃、180℃、190℃、190℃、200℃、200℃, 机头处熔体泵温度为200℃, 主机频率、熔体泵频率分别为5.5 Hz和12 Hz。为方便对比, 将BMA-BA共聚物直接熔融挤出制得的树脂记为0#, 而将碳酸钙含量为0 g、其他条件与2#样品相同时所得树脂记为5#。

1.2 酸、碱处理和吸油

酸处理: 对1#、2#、3#、4#复合功能树脂每种样取1 g, 分别置于4个烧杯中, 配制1 mol/L的HCl溶液。在上述每个烧杯中加入200 mL配制的HCl溶

液, 常温下酸处理3 h后用过量去离子水多次洗涤, 直至洗涤液呈中性, 然后在70℃鼓风烘箱中干燥24 h, 得到酸处理样品。

碱处理: 将约1 g未经酸处理的树脂置于烧杯中, 配制质量浓度为50%的NaOH溶液。将其中的30 g溶液加入到含树脂的烧杯中, 搅拌使树脂与NaOH溶液均匀接触, 随后将烧杯置于90℃水浴锅中使树脂水解, 待水解时间30 min时分离样品并用过量蒸馏水洗涤3次, 在70℃真空干燥箱中干燥, 得到碱处理样品。

静态吸油: 以机油、泵油、植物油等为被测油品, 将约1 g上述未经酸处理和酸处理的树脂置于聚丙烯无纺布布袋中, 称取树脂和布袋总质量后浸入被测油品中, 待吸油时间分别达到10、20、30、40、50、60、90、120、150、180、210、240、300、360、420、480 min时称取树脂和布袋总质量, 则吸油量为

$$Q=(G_2-G_1)/G_0 \tag{1}$$

式中, G_2为吸油后树脂和布袋的总质量(g); G_1为吸油前树脂和布袋的总质量(g); G_0为吸油前树脂的质量(g)。

动态吸油: 将约1 g未经酸处理和酸处理的树脂置于动态吸油装置(图1)内, 以泵油为被测对象, 将5 g泵油和150 g蒸馏水置于烧杯中。将烧杯与动态吸油装置连接, 在磁力搅拌下每隔10 min拍照并记录树脂的重量变化, 以表征其动态吸油量。

1.3 性能表征

染料的吸附: 将碱处理后的样品置于20 mL浓度为20 mg/L阳离子蓝染料水溶液中, 待吸附时间分别达到0、30、60、90、120、150、180、210、240、270、300 min时取出样品, 用TU-1901型紫外可见光分光光度计测定对应溶液的吸光度, 根据标准曲线计算溶液浓度, 则碱处理样品对阳离子蓝的吸收效率为

$$E=(C_0-C)/C_0*100\% \tag{2}$$

式中C_0为阳离子蓝染料的初始浓度, 等于20 mg/L; C为经碱处理样品吸附后阳离子蓝染料浓度(mg/L)。

XRD测试: 用DSDISCOVER with GADDS型X射线衍射仪(XRD)测试未经酸和碱处理树脂的结晶行为, CuK_α, 2θ=10°−45°, 管电压40 kV, 管电流40 mA, 扫描速率4°/min。

TG测试: 用STA409PC型热重分析仪(TGA)在氮气气氛中分析未经酸和碱处理树脂的耐热性能, 测试温度范围为室温至600℃, 升温速率为10℃/min。

形貌观察: 将样品喷金后, 用NOVA NANOSEM 230型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察未经酸处理和酸处理后树脂的表面及断面形貌, 加速电压为15.0 kV。

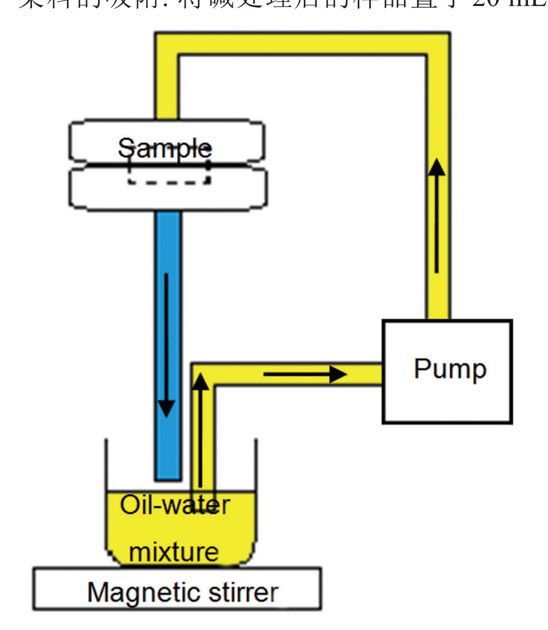


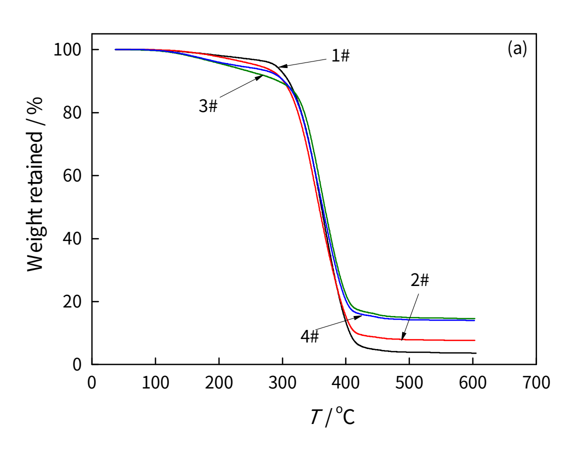
图1 动态吸油装置示意图

Fig.1 Sketch map of the device used for absorbing moving oil

2 结果和讨论

2.1 热性能

为了分析$CaCO_3$对树脂耐热性能的影响并检测样品中实际的$CaCO_3$含量, 用热重分析仪对树脂进行了测试, 结果如图2所示。由图2b可见, 1#树脂分解最快时对应的温度约为363℃, 而2#树脂分解最快时对应的温度约为350℃。这表明, HEMA引入后树脂的耐热性能稍稍变差, 这与反应挤出过程中BMA-BA共聚物的降解以及HEMA齐聚物的生成有关。3#树脂分解最快时对应的温度约为358℃, 而4#树脂分解最快时对应的温度约为360℃。比较2#、3#、4#树脂分解最快时对应的温度, 可见随着碳酸钙加入量的提高, 树脂的热稳定性有所改善。图2a表明, 1#树脂最终质量残留率为3.2%, 2#树脂最终质量残留率为7.6%, 3#树脂最终质量残留率为14.7%, 4#树脂最终质量残留率为13.6%。在该测试温度下树脂中的聚合物组分已完全分解。但是该测试温度小于碳酸钙的分解温度, 因此该残留物应为碳酸钙。上述数据表明, 树脂中实际的碳酸钙含量远小于其实验加入量。特别是对于1#、2#树脂, 两者碳酸钙的实验加入量相同, 但是碳酸钙的实际含量却相差较大。这表明, HEMA的引入有助于滞留



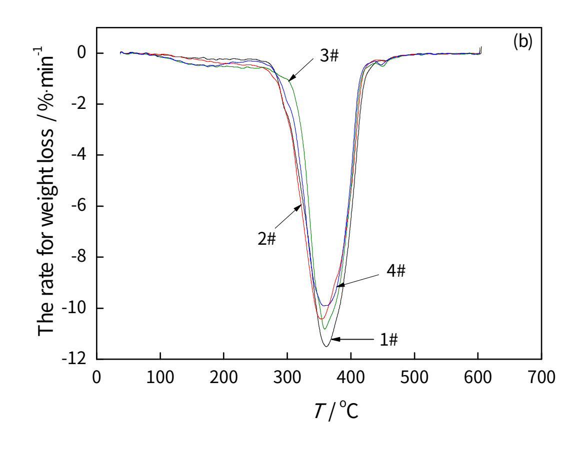


图2 1#-4#样品的TG和DTG曲线

Fig.2 TG (a) and DTG (b) curves of samples 1#-4#

碳酸钙, 这与两者间的相互作用有关。而对于3#、4#树脂, 虽然碳酸钙的实验加入量不同, 但两者中碳酸钙的实际含量却较接近, 表明碳酸钙在树脂中有一个极限包裹量。

2.2 样品的形貌

2#、3#、4#样品的表面与断面形貌, 如图3所示。可以看出, 2#、3#、4#样品中碳酸钙含量不同, 但其表面均较光滑, 即存留在表面的碳酸钙相对较少。但是, 3个样品的断面形貌却有不同。碳酸钙含量较小的2#样品, 碳酸钙在其内部分散较均匀, 未出现大量碳酸钙颗粒的团聚。随着碳酸钙含量的增加, 如3#和4#样品, 其断面大部分区域碳酸钙分散较均匀, 但是在局部区域出现了大量碳酸钙颗粒的团聚。这些现象表明, 在HEMA作用下, 即使能将大量碳酸钙包裹于树脂中, 但是易发生团聚, 进而对改性效果造成负面影响。因此, 碳酸钙的加入量应控制在占BMA-BA共聚物质量10%-20%为宜。

2.3 反应机理

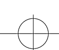
图4给出了BMA-BA共聚物、0#和5#样品的TG和DTG曲线。可以看出, 与BMA-BA共聚物相比, 0#样品的起始分解温度以及分解速率最高时对应的温度均较低。这表明, BMA-BA共聚物在热加工的过程中易降解, 分子量的降低使其耐热性能变差。同时, 与0#样品相比, 5#样品的起始分解温度以及分解速率最高时对应的温度更低。这一现象表明, 在引发剂BPO作用下BMA-BA共聚物在反应挤出过程中的降解更为严重。此外, 5#样品的DTG曲线出现了两个峰肩, 表明反应挤出过程中生成了甲基丙烯酸β羟乙酯均聚物(PHEMA)。图5给出了5#样品的表面与断面形貌。BMA-BA共聚物为亲油性物质, 而甲基丙烯酸β羟乙酯均聚物(PHEMA)为亲水性物质, 两者的相容性极差。因此, 若在反应挤出过程中仅发生BMA-BA共聚物降解以及HEMA均聚反应, 则5#样品断面应呈现两相结构。但由图5可以发现, BMA-BA共聚物/HEMA/BPO混合物经反应挤出制得的样品具有光滑表面和断面, 其断面呈单一相结构。据此可以推断, 在反应挤出过程中除发生BMA-BA共聚物降解以及HEMA均聚反应外, 还发生了HEMA与BMA-BA共聚物的接枝反应。该接枝聚合物作为增容剂使反应产物相容, 进而使5#样品具有单一相结构。

2.4 吸油性能

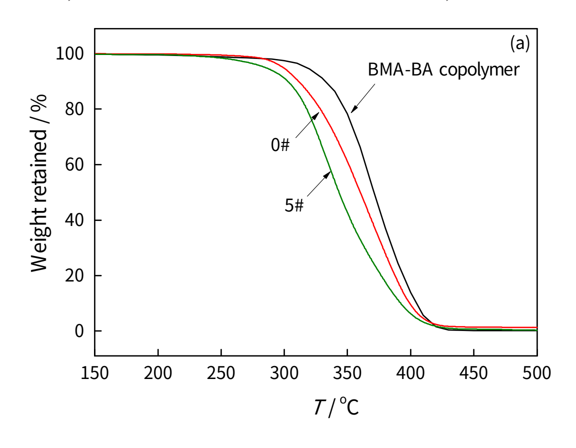
图6给出了未经酸和碱处理树脂吸油量变化曲线。可以看出, 对于不同的油品, 所有树脂的吸油量均呈现先增大后减小的变化趋势, 因为吸油量与树脂自身在油品中的溶胀速率和溶解速率有关。当溶胀速率大于溶解速率时, 吸油量随着吸油时间的增加而增加; 而当溶解速率大于溶胀速率时, 吸油量则随吸油时间的增加而减小。BMA-BA共聚物含有活泼的叔氢原子, 在反应挤出过程中HEMA可以接枝于含叔氢原子的碳原子上, 同时还自聚生成PHEMA。HEMA单元可在最终产生的树脂大分子内以及大分子间构建基于氢键作用和缠结作用的物理交联结构, 在开始阶段该物理交联结构使树脂的溶胀速率大于溶解速率, 吸油量呈现出快速增长的趋势; 一段时间后物理交联结构遭到油品的破坏, 此时溶胀速率开始小于溶解速率, 随着吸油时间的增加吸油量减小。由TG曲线可知, 3#树脂中碳酸钙的实际含量最高。而图6表明, 对于3种油品, 在吸油时间相同的条件下, 3#树脂的吸油量几乎都是最大的, 这与碳酸钙的贡献有关。由图7可见, 树脂的吸油能力几乎不受酸处理的影响。这表明, 碳酸钙主要分布于树脂内部, 而表面存留的碳酸钙较少, 与图3所示结果一致。酸处理时酸液难以渗透

图 3 2#-4#样品表面和断面的形貌

Fig.3 Morphologies of surface and cross section of samples 2#-4#



到树脂内部，不能将内部碳酸钙溶出，故吸油量不受酸处理影响。对未经酸处理的4#树脂，以泵油和水的混合物为介质，用动态吸油装置进行油水分离实验，结果如图8所示。可以看出，0 min时黄色的泵油悬浮于水面，开动磁力搅拌后黄色的泵油开始分散于水体中，随着循环吸收时间的增加，如循环吸收时间由10 min延长至40 min时，水体的颜色逐渐变浅，当循环吸收时间达到50 min



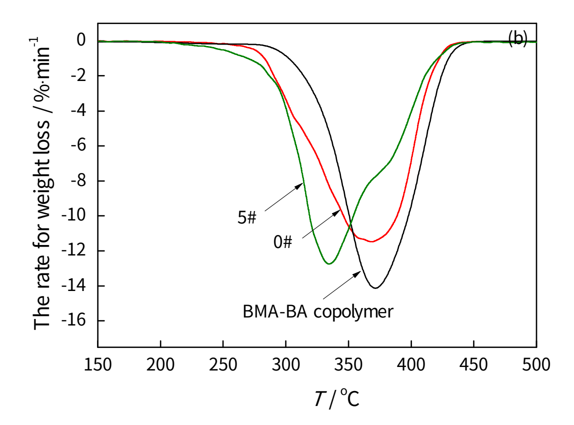


图4 BMA-BA共聚物、0#和5#样品TG和DTG曲线

Fig.4 TG (a) and DTG (b) curves of samples BMA-BA copolymer、0# and 5#

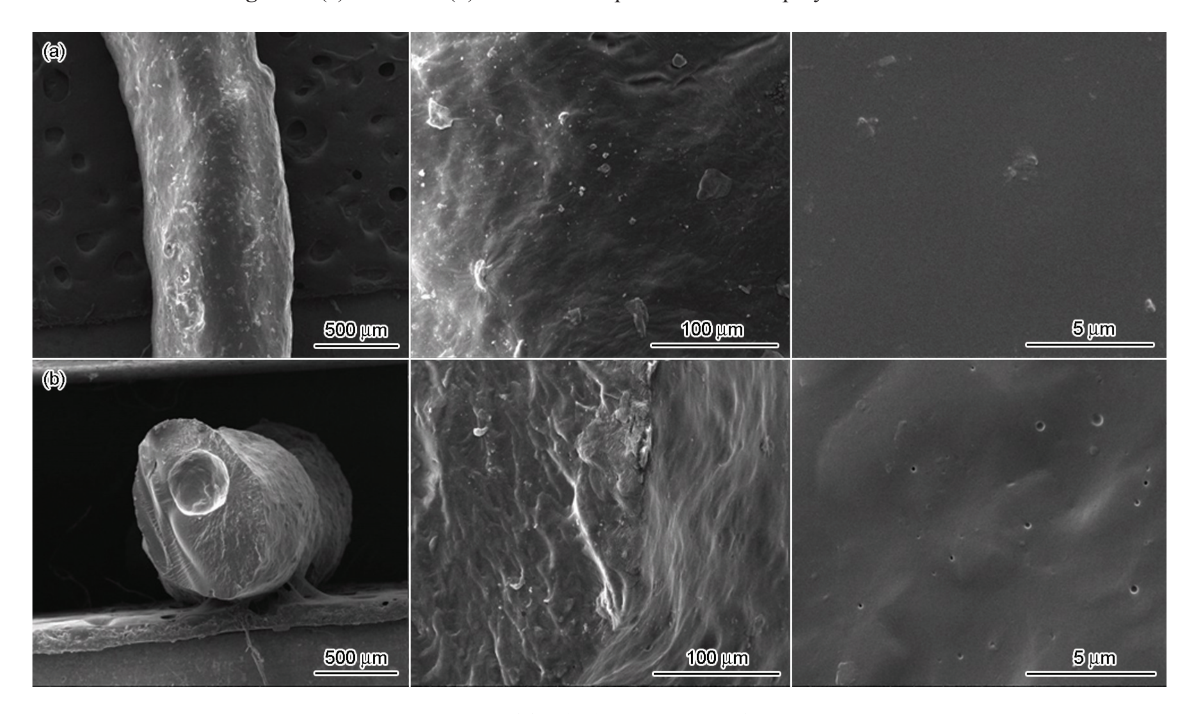


图5 5#样品的表面及断面形貌

Fig.5 Surface (a) and cross section (b) morphologies of sample 5#

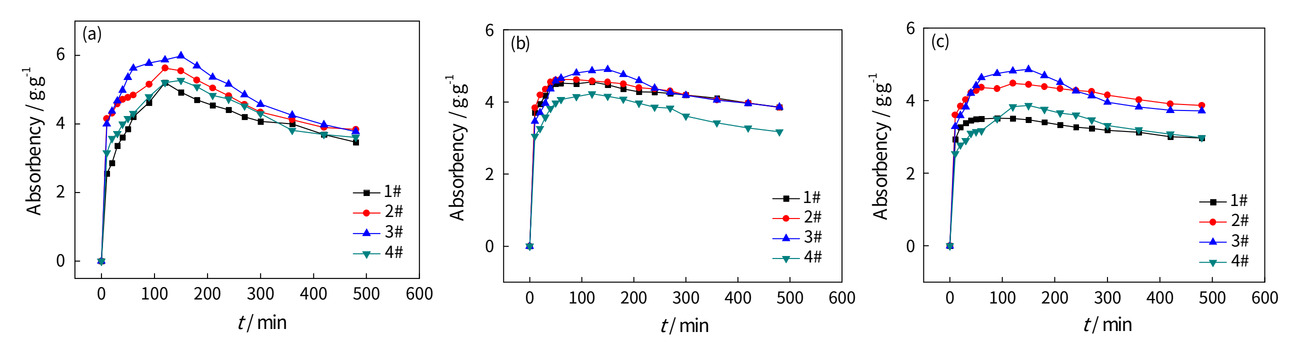
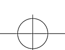


图6 未经酸和碱处理树脂吸油量变化曲线

Fig.6 Absorption curves for motor oil (a), pump oil (b) and vegetable oil (c) before acid and alkali treatment



甚至60 min时, 水体变得澄清, 表明泵油被吸收完全, 实现了油水分离。

2.5 吸附阳离子蓝染料

碱处理可使树脂中BA结构单元的酯基水解为羧基, 并与钠离子结合形成羧酸钠基团。而甲基的阻碍作用使BMA和HEMA结构单元中的酯基很难水解, 从而使树脂在碱处理过程中不溶于碱液。碱处理后, 树脂在与含阳离子蓝染料水体的接触过程中羧酸钠基团电离形成钠离子。钠离子与阳离子蓝电离的显色基团形成离子交换, 从而完成对阳离子蓝的吸附。由图9可以看出, 未经碱处理的树脂对阳离子蓝染料的吸附能力极差, 这与树脂中无羧酸钠基团有关; 与未碱处理的样品相比, 碱处理30 min的样品吸附阳离子蓝染料的能力显著提升, 表明碱处理将羧酸钠基团引入到树脂中。比较图9a和b可以发现, 引入HEMA的树脂经碱处理30 min后, 其吸附阳离子蓝染料的能力远高于未引入HEMA的样品。这表明, HEMA的引入有助于加快水解反应, 可在较短的水解时间内使树脂生成更多的羧酸钠基团。其原因是: HEMA的引入显著改善了树脂的亲水性, 在碱处理的过程中碱液更容易润湿树脂, 进而渗入树脂内部, 完成深度水解。因此, 羧酸钠基团数目显著增多, 导致具有较强的吸附阳离子蓝染料的能力。同时, 对比图9a–c可见, 随着碳酸钙含量的增加, 碱处理时间相同的样品对阳离子蓝染料的吸附能力逐渐减弱。这表明, 样品中过多的碳酸钙易与羧酸阴离子结合, 使其不能与阳离子蓝染料结合, 导致其吸附能力下降。

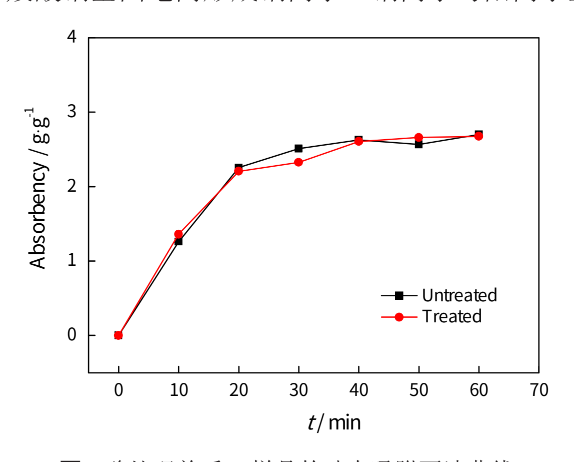


图7 酸处理前后4#样品的动态吸附泵油曲线

Fig.7 Dynamic absorption curves of 4# sample before and after acid treatment for pump oil

2.6 结晶性能

图10给出了未经酸和碱处理树脂的XRD谱。由图10可见, 1#样品在2θ约为18.4°处出现了宽弥

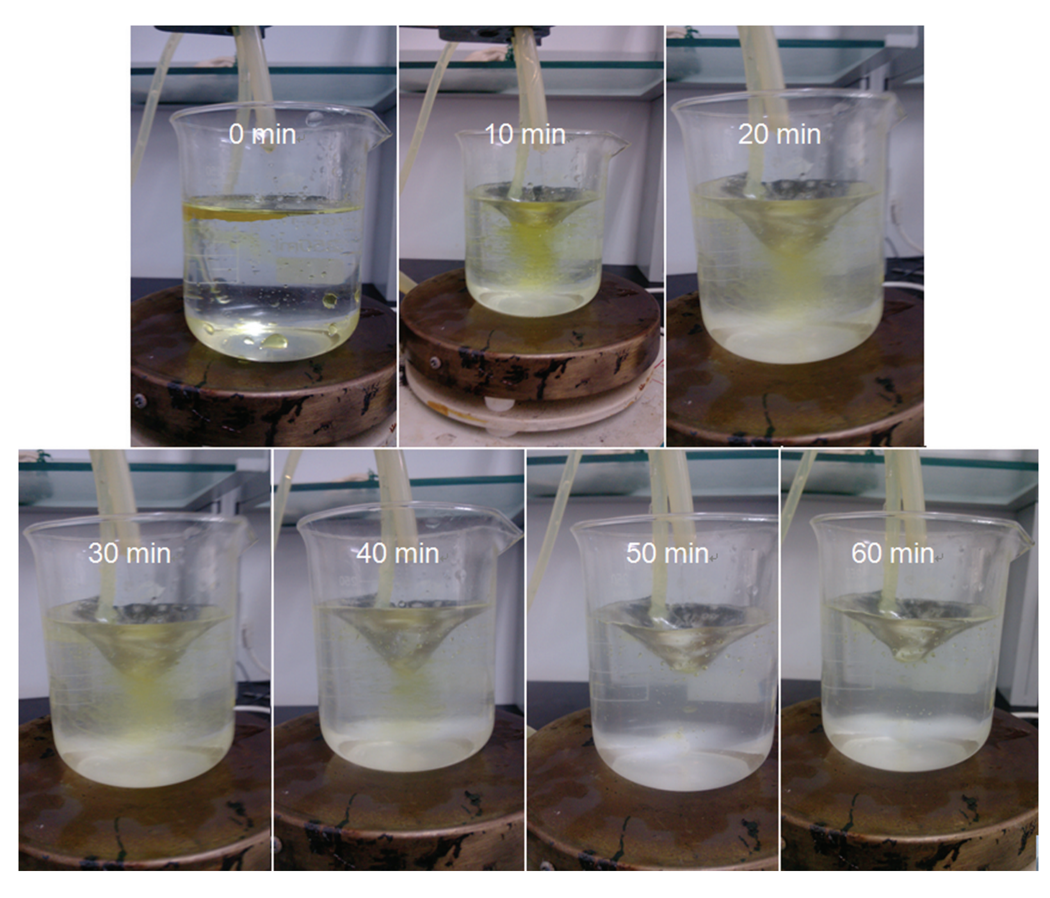
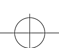


图8 4#样品在动态吸油过程中油水混合物颜色的变化

Fig.8 Color change of oil-water mixture during dynamic absorption for 4# sample



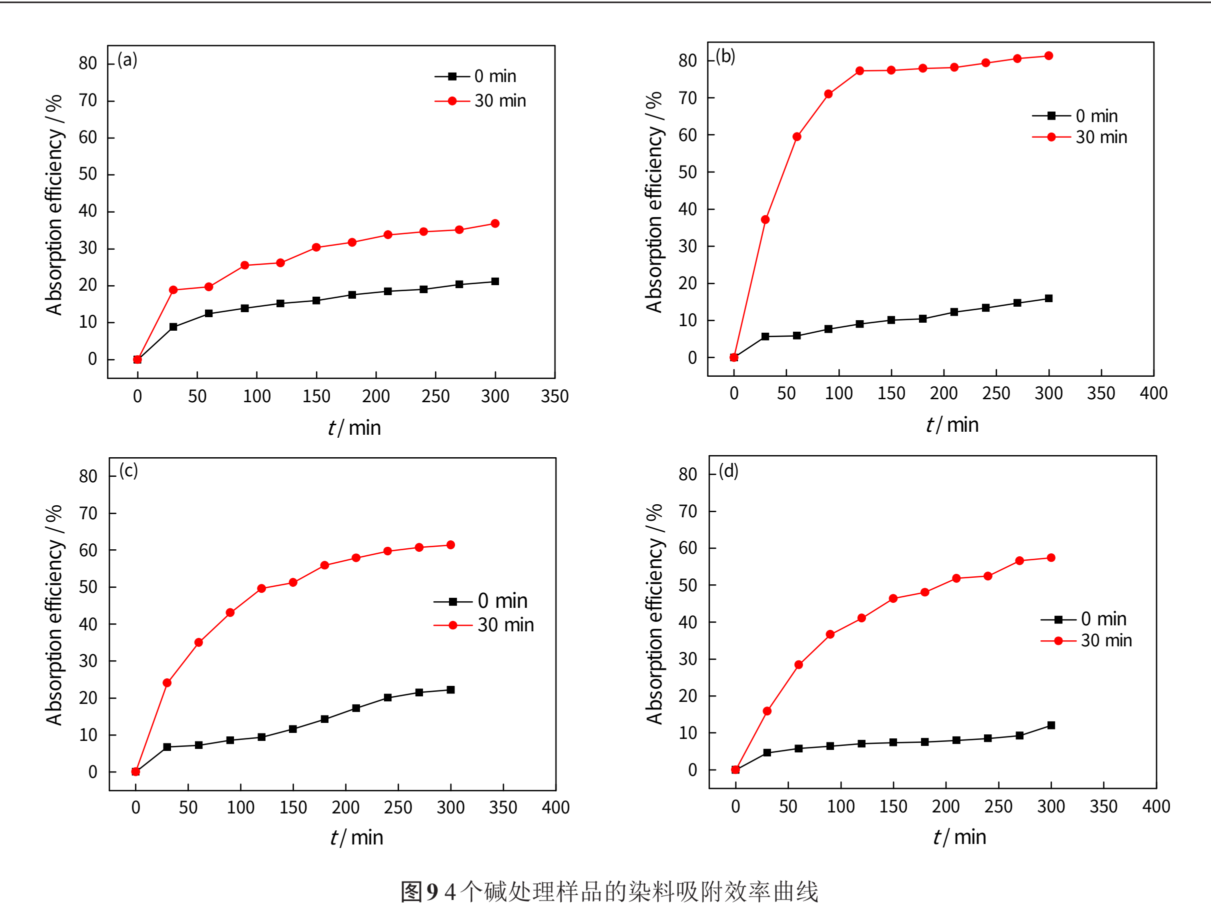


图9 4个碱处理样品的染料吸附效率曲线

Fig.9 Curves of dye absorption efficiency with time for the resin after alkali treatment, (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#

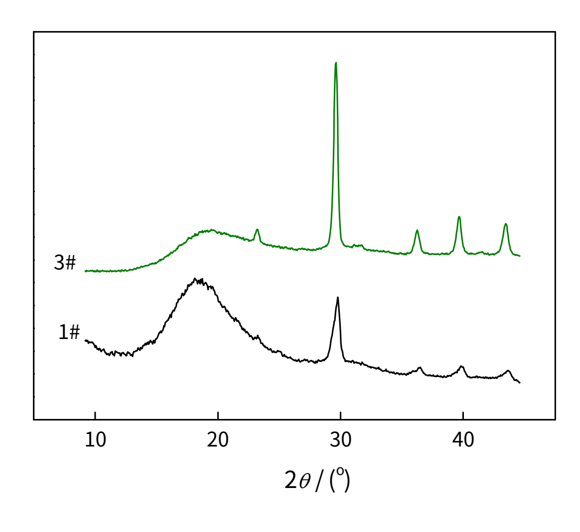


图10 未经酸和碱处理树脂的XRD谱

Fig.10 XRD spectra of resin before acid and alkali treatment

散衍射峰, 表明BMA-BA共聚物在与碳酸钙熔融混合过程中形成了无序的非晶结构。随着HEMA的引入以及碳酸钙含量的增加, 18.4°附近的衍射峰强度变弱, 且移向高2*θ*角。其原因是, 在反应挤出过程中构建的物理交联结构以及过多的碳酸钙抑制了BMA-BA共聚物有序结构的形成。此外, 1#、3#样品在2*θ*约为23.2°、29.6°、36.2°、39.7°、43.4°处均出现了$CaCO_3$的衍射峰[21-24], 表明树脂中确实有碳酸钙颗粒。与1#样品相比, 3#样品在2*θ*约为23.2°、29.6°、36.2°、39.7°、43.4°处出现了更强的衍射峰, 表明3#树脂包裹了更多的碳酸钙, 与TG分析结果一致。

3 结　论

在反应挤出过程中BMA-BA共聚物的降解以及HEMA齐聚物的生成使引入HEMA后树脂的耐热性能稍稍变差。随着碳酸钙加入量的提高, 树脂的热稳定性有所改善; 树脂中实际的碳酸钙含量远小于其实验加入量, HEMA的引入有助于滞留碳酸钙, 且碳酸钙在树脂中存在极限包裹量; 存留在树脂表面的碳酸钙相对较少, 碳酸钙主要分布于树脂内部, 但是随着碳酸钙含量的增加易于团聚; 在反应挤出过程中易发生多种反应, 主要包括BMA-BA共聚物的降解、HEMA的均聚以及HEMA与BMA-BA共聚物的接枝等反应; 对于不同的油品, 所有树脂的吸油量均呈现先增大后减小的变化趋势。对于3种油品, 在吸油时间相同的条件下, 3#树脂的吸油量几乎都是最大的, 树脂的吸油能力几乎不受酸处理的影响; 当循环吸收时间达到50−60 min时树脂将泵油

从水中完全吸收, 实现了油水分离; HEMA 的引入有助于加快水解反应, 可在较短的水解时间内使树脂生成更多的羧酸钠基团, 赋予其更强的吸附阳离子蓝染料的能力。树脂中过多的碳酸钙易与水解时生成的羧酸阴离子结合, 使其不能与阳离子蓝染料结合, 导致吸附阳离子蓝染料的能力下降; BMA-BA 共聚物在与碳酸钙熔融混合过程中形成了无序的非晶结构, 在反应挤出过程中构建的物理交联结构以及过多的碳酸钙抑制 BMA-BA 共聚物有序结构的形成。

参 考 文 献

1 Lei Wu, Junping Zhang, Bucheng Li, Aiqin Wang, Mechanical and oil-durable superhydrophobic polyester materials for selective oil absorption and oil/water separation, Journal of Colloid and Interface Science, **413**(1), 112(2014)

2 Chin Suk Fun, Romainor Ain Nadirah Binti, Pang Suh Cem Pang, Fabrication of hydrophobic and magnetic cellulose aerogel with high oil absorption capacity, Materials Letters, **115**(1), 214(2014)

3 Junjun Gu, Wei Jiang, Fenghe Wang, Mudan Chen, Jianyu Mao, Tan Xie, Facile removal of oils from water surfaces through highly hydrophobic and magnetic polymer nanocomposites, Applied Surface Science, **301**(3), 492(2014)

4 M. Husseien, A.A. Amer, Azza El-Maghraby, Neama Hamedallahh, A comprehensive characterization of corn stalk and study of carbonized corn stalk in dye and gas oil sorption, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **86**(2), 360(2009)

5 Maja Radetic, Vesna Llic, Darinka Radojevic, Robert Miladinovic, Dragan Jocic, Petar Jovancic, Efficiency of recycled wool-based nonwoven material for the removal of oils from water, Chemosphere, **70**(3), 525(2008)

6 Maja M Radetic, Dragan M Jocic, Petar M Jovancic, Zoran L J Petrovic, Helga F Thomas, Recycled wool-based nonwoven material as an oil sorbent, Environmental Science &Technology, **37**(5), 1008(2003)

7 Gerald Deschamps, Herve Caruel, Marie-Elisabeth Borredon, Christophe Bonnin Christian Vignoles, Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibers. 1. study of sorption properties and comparison with other cotton fiber-based sorbents, Environmental Science &Technology, **37**(5), 1013(2003)

8 Flávia C. C. Moura, Rochel M. Lago, Catalytic growth of carbon nanotubes and nanofibers on vermiculite to produce floatable hydrophobic "nanosponges" for oil spill remediation, Applied Catalysis B: Environmental, **90**(3-4), 436(2009)

9 Toyoda Masahiro, Inagaki Michio, Heavy oil sorption using exfoliated graphite: New application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution, Carbon, **38**(2), 199(2000)

10 V Rajakovic-Ogjanovic, G Aleksic, L Rajakovic, Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials, Journal of Hazardous Materials, **154**(1-3), 558(2008)

11 LU Jingjing, ZHOU Meihua, The development of oil-absorptive materials, Journal of Dong Hua University, **1**(2), 126(2002)
(陆晶晶, 周美华, 吸油材料的发展, 东华大学学报(自然科学版), **1**(2), 126(2002))

12 RUAN Yiping, LI Wei, HOU Linxi, MU Jingshan, CHEN Zhong ren, Research of high oil-absorption materials, Polymer Bulletin, **5**(7), 1(2013)
(阮一平, 历　伟, 侯琳熙, 穆景山, 陈忠仁, 高吸油材料研究进展, 高分子通报, **5**(7), 1(2013))

13 Luiz C.R Machado, F W J Lima, R Paniago, Jose D Ardisson, Polymer coatedvermiculite-iron composites: Novel floatable magnetic adsorbents forwater spill contaminants, Applied Clay Science, **31**(3-4), 207(2006)

14 CHEN Jian, FENG Yan, Research progress of oil-absorption material, New Chemical Materials, **24**(4), 4(2014)
(陈　健, 封　严, 吸油材料的研究进展, 化工新型材料, **24**(4), 4(2014))

15 XU Naiku, XIAO Changfa, FENG Yan, ZHAO Jian, MA Xiao, Research progress on preparation technology and property of organicliquid-absorpyive functional fiber based on polymethacrylate, Functional Materials, **6**(20), 2735(2012)
(徐乃库, 肖长发, 封　严, 赵　健, 马　肖, 聚甲基丙烯酸酯系有机液体吸附功纤维制备工艺及其性能研究进展, 功能材料, **6**(20), 2735(2012))

16 FENG Yan, XIAO Changfa, Study on oil-absorbent polymethacrylate fiber, China Synthetic Fiber Industry, **1**(2), 1(2004)
(封　严, 肖长发, 聚甲基丙烯酸酯吸油纤维的研究, 合成纤维工业, **1**(2), 1(2004))

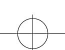
17 WEN Shanxiong, LIU Guangli, ZHAO Baoquan, RONG Shumao, Research of synthesis and reutilization of high oil-absorbing resin, New Chemical Materials, **39**(8), 122(2011)
(文善熊, 刘光利, 赵保全, 荣树茂, 高吸油树脂的合成及回用研究, 化工新型材料, **39**(8), 122(2011))

18 YIN Guoqiang, CUI Yingde, LIAO Liewen, ZHENG Zhicheng, KANG Zheng, Study on the network structure and poroperties of high oil absorpyion resin, Polymer Materials Science and Engineering, **19**(6), 149(2003)
(尹国强, 崔英德, 廖列文, 邓志诚, 康 正, 高吸油树脂的网络结构与性能, 高分子材料科学与工程, **19**(6), 149(2003))

19 WEI Hui, LIU Pengyu, WANG Yuansheng, LI Yu, YU Hongwei, Preparation and oil-absorbting properties of poly(lauryl methacrylate), Polymer Materials Science and Engineering, **2**(2), 5(2013)
(魏　徵, 刘鹏宇, 王源升, 李　瑜, 余红伟, 聚甲基丙烯酸十二酯的合成及吸油性能, 高分子材料科学与工程, **2**(2), 5(2013))

20 SHAN Guorong, XU Pingying, WONG Zhixue, HUANG Zhiming, Comparison of totally chemical crosslinking and partiallyphysical crosslinking of high oil absorption resins, Acta Polymerica Sinica, **2**(1), 52(2003)
(单国荣, 徐萍英, 翁志学, 黄志明, 单一化学交联与物理-化学复合交联高吸油树脂的比较, 高分子学报, **2**(1), 52(2003))

21 Andronico Neira-Carrilloa, Mehrdad Yazdani-Pedramc, Jaime Retuertb, Mario Diaz-Dosquec, Sebastien Galloisb, Jose L. Ariasa, Se-



lective crystallization of calcium salts bypoly(acrylate)-grafted chitosan, Journal of Colloid and Interface Science, **286**(1), 134(2005)
22 Yong Hwan Kim, Sung Ho Yeom, Jeong Yong Ryu, Bong Keun Song, Development of a novel UASB/CO2-stripper system forthe removal of calcium ion in paper wastewater, Process Biochemistry, **39**, 1393(2004)
23 C. Combesa, Baoji Miao, Reine Bareille, Christian Rey, Preparation, physical- chemical characterisation and cytocompatibilityof calcium carbonate cements, Biomaterials, **27**(9), 1945(2006)
24 Feng Guo, Ying Li, Hongxia Xu, Guoqing Zhao, Xiujuan He, Size-controllable synthesis of calcium carbonate nanoparticles using aqueous foam films as templates, Materials Letters, **61**, 4937(2001)

